

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-234175

(43)Date of publication of application : 29.08.2000

(51)Int.Cl. C23C 18/44
C03C 17/10
C23C 18/18

(21)Application number : 11-032276 (71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1999 (72)Inventor : AONUMA HIDENORI

(54) LIQUID CHEMICALS FOR FORMING SILVER COATING FILM AND FORMATION OF SILVER COATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a dense and uniform silver coating film hard to be corroded by external environments and good in adhesion to a substrate at a high silver coating ratio.

SOLUTION: In the liquid chemicals for forming the silver coating film composed of a silver soln.contg. ammoniacal silver nitrate and a reduction soln. contg. a reducing agent and strong alkali components, in which they are brought into reaction with to form a silver coating film on a substrate, the silver soln. and/or the reduction soln. is incorporated with at least one or more kinds of additives of the compds.contg. Bi (III), Al (III) and Fe (III) ions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3352422

[Date of registration] 20.09.2002

JAPANESE

[JP,2000-234175,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS CORRECTION OR AMENDMENT

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention deposits a detailed silver granule child on substrates, such as glass, -- making -- a silver coat -- forming -- further -- a copper coat and an anticorrosion resin coat -- covering -- a mirror -- manufacturing -- hitting -- said silver coat -- precise and homogeneity -- plating -- it is related with the drug solution for silver coat formation for forming efficiently, and the silver coat forming method by it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Contact, the drug solution for silver coat formation which consists of a reducing solution containing strong-base components, such as reducing agents, such as a silver solution containing an ammonia nature silver nitrate, sodium gluconate, a glucitol and grape sugar, a tartaric acid, and formaldehyde, and a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, is made to react on a substrate, and a deposit and carrying out coat formation are known in silver on the substrate.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the rate of silver plating is low only by only contacting and making these components only react, and an efficient silver coat is not made, and a precise and uniform silver coat cannot be formed. Moreover, since the silver coat obtained has the weak adhesion force with a glass substrate etc., in case edge processing of a mirror product is performed, fault, like a silver coat exfoliates and falls out from a glass substrate often happens. Furthermore, in order to investigate the corrosion resistance of the obtained mirror, if it is left the case where it is immersed and left in a corrosive solution and gas, and in general atmospheric air, a silver coat will be corroded comparatively for a short period of time, and fault -- the function as a mirror is lost -- often happens.

[0004] This invention has a high rate of silver plating, a precise and uniform silver coat is formed, therefore a precise reflected image is acquired, and it aims at offering the silver coat forming method using the drug solution for silver coat formation and it in which adhesion with a glass substrate etc. is still better, and a silver coat cannot be easily corroded by the external ambient atmosphere, either.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention is a drug solution for silver coat formation characterized by making the additive more than a kind contain at least among the compounds which contain Bi (III), aluminum (III), and Fe (III) ion in a silver solution and/or a reducing solution in the drug solution for silver coat formation for making the silver solution containing an ammonia nature silver nitrate, and the reducing solution containing a reducing agent and a strong base component react, and forming a silver coat on a substrate.

[0006] The amount of a silver nitrate in the above It is desirable to, prepare a silver solution and each reducing solution if possible to 0.1mol with the quantitative ratio range whose amount of an additive is 5-100mg.

[0007] The process which this invention precedes on a substrate some silver solutions which contain a silver nitrate for the hydrochloric-acid acid-salt-ized first tin solution on the occasion of formation of contact, the process which carries out conditioning, and a silver coat on the pure substrate transported continuously again, and is contacted, and the silver solution

which subsequently contains a silver nitrate. After making the additive more than a kind contain at least among the compounds which contain Bi (III), aluminum (III), and Fe (III) ion for the reducing solution containing a reducing agent and a strong-base component to the either or both sides It is the silver coat forming method which consists of a process which contacts coincidence and is made to react on a substrate.

[0008]

[Embodiment of the Invention] The silver solution in the drug solution for silver coat formation means the water solution containing a silver nitrate and ammonium hydroxide, and while is adopted as liquid in silver coat formation.

[0009] A reducing solution means the water solution containing strong-base components, such as reducing agents, such as sodium gluconate, a glucitol, grape sugar, a tartaric acid, and formaldehyde, and a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, and it is adopted as liquid of another side in silver coat formation.

[0010] A silver solution and a reducing solution are injected and mixed by coincidence on the substrate transported, for example, a transparence glass substrate, silver deposits by the reduction reaction, and a silver coat is formed on a substrate. In addition, in mirror manufacture, a copper coat is further formed with the same chemistry plating, and a mirror is completed by giving protective covering, such as resin, on it.

[0011] However, it sets on said conventional technique and is the aggregate of silver colloid in a solution in the middle of a plating reaction. (silver paint is called) Since it is generated, like point **, the rate of silver plating is low and cannot form a precise and uniform silver coat efficiently. Although silver colloid has the surface potential of minus, as for this, the potential is very small, and it is because an aggregate is generated, and specific surface area (surface energy) is decreased and is stabilized, since it is moreover unstable canal nature in a water solution. In this invention, when a silver coat is formed uniformly and efficiently and the adhesion force with a glass substrate forms further the silver coat which has the corrosion resistance which was highly excellent as a mirror product on the occasion of formation of said silver coat, the effective drug solution for silver coat formation and the silver coat forming method are offered.

[0012] the compound which contains Bi (III) ion in this invention -- bismuth nitrate, acetic-acid bismuth, bismuth hydroxide, carbonic acid bismuth, sulfuric-acid bismuth, bismuth sulfide, and bismuth fluoride, a bismuth chloride, and bromination -- a bismuth, a bismuth iodide, etc. are said. These compounds form Bi(OH)₃ colloid in a water solution. This colloid produces the silver colloid which has the surface potential of strong plus and has the surface potential of weak minus, and an electric suction force, and sticks to the front face of silver colloid. Thereby, silver colloid will be charged in the surface potential of strong plus which Bi(OH)₃ colloid has, electric repulsion is produced mutually, and generation of an aggregate is controlled.

[0013] The compound containing aluminum (III) ion means an aluminum sulfate, an aluminum hydroxide, aluminium acetate, etc. The compound containing Fe (III) ion means an iron sulfate, an iron hydroxide, iron acetate, etc. A valence like aluminum (OH)₃ and Fe (OH)₃ forms the hydroxide of 3 in a water solution, and these compounds have the same operation as said Bi (OH)₃. In addition, since these matter is formed in pH field comparatively narrow in a water solution, it needs cautions for preparation of a solution.

[0014] The concentration of the silver nitrate in a silver solution makes 0.1 mol/L extent a criterion, and is 0.01 mol/L. Or 1 mol/L What is necessary is just to choose suitably in the range. The amount of the additive in a silver solution and/or a reducing solution takes into consideration and introduces the amount of said silver nitrate, the quantitative ratio of a silver solution and a reducing solution, etc., and is an amount of a silver nitrate. It adds in the range of 5-100mg of additives to 0.1mol. In addition, even if it mixes the additive of an excess amount, silvering effectiveness is reduced, or an aggregate is generated on the contrary, and the evil in which the debasement of a mirror is caused arises.

[0015] Usually, for a silver solution and a reducing solution, equivalent [every], although it adopts and is made to contact and react on a substrate, it does not limit to this, and a silver

solution:reducing solution is 1:1/2 mostly. ** [there is nothing] You may be 1/2:1.

[0016] Although the reaction time of a silver solution and a reducing solution is not specified, it considers as 40 thru/or about 50 seconds from about 20 seconds, and most reactions are completed by the meantime. Silvering effectiveness (the amount of silver plating / silver amount of supply to a substrate) becomes more than 40wt% by adopting an additive to the case where an additive is not adopted in the experiment for example, in a silvering test facility being less than [40wt%].

[0017] When forming a silver coat on a substrate using the drug solution for silver coat formation of this invention, as a suitable means, it is desirable to take the following means.

[0018] That is, after defecating a substrate first, the hydrochloric-acid acid-salt-ized first tin solution is passed through contact and the process which carries out conditioning on a substrate.

[0019] 1/10 of some silver solutions which do not contain an additive on the occasion of silver coat formation including a silver nitrate probably, i.e., the amount of the silver nitrate applied when carrying out silvering, of amounts thru/or 1/100 The silver solution containing an amount is used and it is silver-nitrate concentration 0.01 mol/L After considering as the thinner solution of order, this is independently contacted on a substrate.

[0020] Subsequently, formation of a silver coat is completed by making the silver solution containing a silver nitrate which carried out point **, and the reducing solution containing a reducing agent and a strong-base component contact and react to coincidence on a substrate.

[0021] In the method which can form a more uniform silver coat, is made to carry out both-way actuation of the spray nozzle especially conventionally, and forms a silver coat by taking the above-mentioned means, although generating of the geometric thickness unevenness accompanying the actuation poses a problem microscopically, the operation effectiveness of improving such fault sharply is done so.

[0022] Although several examples of operation are illustrated below and this invention is explained, this invention is not limited to this.

[0023] It measured and observed about the effect of the compactness of the **** effectiveness by the example A additive, and a silver coat, and the homogeneity on thickness.

[0024] [silver coat formation conditions] -- while transporting a substrate, i.e., a pure glass plate, on a conveyor in a silvering test facility and making the spray gun of a pair reciprocate to a cross direction after pretreatment with a stannous chloride solution -- a nozzle edge -- respectively -- a silver solution and a reducing solution -- the regurgitation [a glass plate top] -- it was made to react and the silver coat was formed. Reaction time was made into 40 seconds, and it washed and dried after the time amount progress concerned, and it was made into the test sample.

[0025] The silver coat formation conditions are as follows.

[0026]

Glass plate flow velocity It is glass plate temperature by 4.0m/. 23 **1-degree-C pretreatment It is contact silver coat formation silver solution discharge quantity about stannous chloride liquid. 131 cc/m2 reducing-solution discharge quantity It considered as 4 of the following [configuration / the drug solution presentation for silver coat formation, and] which are 131 cc/m2 cases.

[0027] Case 1: The case A silver solution water-solution whole which mixes an additive (bismuth nitrate) in a silver solution To 1000mL, it is a silver nitrate. 12g, 28wt% ammonium hydroxide The bismuth nitrate was further added in 0-200mg as an additive including 21mL. B) Reducing solution water-solution whole To 1000mL, they are gluconic-acid Na 0.015mol and caustic alkali of sodium. 8.4g is included.

[0028] Case 2: The case A silver solution water-solution whole which mixes an additive (bismuth nitrate) in a reducing solution To 1000mL, it is a silver nitrate. 12g (0.07mol) and 28wt% ammonium hydroxide 21mL are included.

B) Reducing solution water-solution whole To 1000mL, they are gluconic-acid Na 0.015mol and caustic alkali of sodium. The bismuth nitrate was further added in 0-200mg as an additive

including 8.4g.

[0029] Case 3: The case A silver solution water-solution whole which mixes an additive (various bismuth compounds) in a reducing solution To 1000mL, it is a silver nitrate. 12g (0.07mol), 28wt% ammonium hydroxide 21mL is included.

B) Reducing solution water-solution whole To 1000mL, they are gluconic-acid Na 0.015mol and caustic alkali of sodium. A bismuth nitrate, an acetic-acid bismuth, bismuth hydroxide, a carbonic acid bismuth, a sulfuric-acid bismuth, and 20mg of bismuth sulfides were further added independently as an additive including 8.4g, respectively.

[0030] Case 4: The case A silver solution water-solution whole which mixes an additive (various metallic compounds) in a reducing solution To 1000mL, it is a silver nitrate. 12g (0.07mol), 28wt% ammonium hydroxide 21mL is included.

B) Reducing solution water-solution whole To 1000mL, they are the grape sugar as a reducing agent. It was made to contain in 0.015mol and the caustic alkali of sodium [0-8.4g] range (pH 6-13 of a reducing solution), and a sulfuric-acid bismuth, an aluminum sulfate, and 20mg of iron sulfates were further added independently as an additive, respectively.

[0031] [A trial and measuring method] On the basis of the above-mentioned drug solution presentation and a test condition, silver coat formation was carried out and the following trials were carried out about the obtained sample.

Measurement of silvering effectiveness: Plating weight % was calculated from the amount of silver plating / silver amount of supply calculated from silver film thickness.

Observation of a silvering condition: It is a silver plating condition by the scanning electron microscope. (in delicacy, it is precision) It observed.

Observation of thickness unevenness: Light was applied from the rear face of the glass substrate which the silver coat plated in the dark room, and thickness unevenness was observed from the transmitted light.

[0032] These results are shown in Table 1 - 4. In addition, silvering effectiveness at the time of adding an additive in a case 4 (Table 4) - It displayed in quest of the difference (% of the weight difference) of the silvering effectiveness when not adding.

[0033]

[Table 1]

試料 No.	添加剤の種類	添加剤を加える 側の溶液	添加剤の量 mg * 1	鍍銀効率 wt % * 2	鍍銀状態の 観察 * 3	膜厚むら * 4
1	なし	-----	-----	38	ベース	ベース
2	硝酸ビスマス	銀溶液	5	40	NO. 1より 緻密	NO. 1より 均一
3	同上	同上	10	43	NO. 1より 緻密	NO. 1より 均一
4	同上	同上	20	49	NO. 1より 緻密	NO. 1より 均一
5	同上	同上	40	56	NO. 1より 緻密	NO. 1より 均一
6	同上	同上	80	50	NO. 1と 同等	NO. 1より 均一
7	同上	同上	100	45	NO. 1と 同等	NO. 1と同 等レベル
8	同上	同上	120	39	NO. 1より 空隙多い	NO. 1と同 等レベル
9	同上	同上	200	28	NO. 1より 空隙多い	NO. 1より 不均一

* 1 硝酸銀0.1mol当たりの添加剤の量

* 2 鍍銀容量/銀供給量

* 3 走査電子顕微鏡による銀の鍍着状態 (きめの細かさ、緻密さ) の観察

* 4 暗室内にて透過光による膜厚むらの観察

[0034]

[Table 2]

試料 NO.	添加剤の種類	添加剤を加え る側の溶液	添加剤の量 mg * 1	鍍銀効率 wt% * 2	鍍銀状態の 観察 * 3	膜厚むら * 4
11	なし	-----	-----	38	ベース	ベース
12	硝酸ビスマス	還元性溶液	5	42	NO. 1より 緻密	NO. 1より 均一
13	同上	同上	10	49	NO. 1より 緻密	NO. 1より 均一
14	同上	同上	20	57	NO. 1より 緻密	NO. 1より 均一
15	同上	同上	40	51	NO. 1より 緻密	NO. 1より 均一
16	同上	同上	80	43	NO. 1と 同等	NO. 1と同 等レベル
17	同上	同上	100	40	NO. 1と 同等	NO. 1と同 等レベル
18	同上	同上	120	29	NO. 1より 空隙多い	NO. 1より 不均一
19	同上	同上	200	12	NO. 1より 空隙多い	NO. 1より 不均一

* 1 硝酸銀0.1mol当たりの添加剤の量

* 2 銀鍍着量/銀供給量

* 3 走査電子顕微鏡による銀の鍍着状態（きめの細かさ、緻密さ）の観察

* 4 暗室内にて透過光による膜厚むらの観察

[0035]

[Table 3]

試料 NO.	添加剤の種類	添加剤を加え る側の溶液	添加剤の量 mg * 1	鍍銀効率 wt% * 2	鍍銀状態の 観察 * 3	膜厚むら * 4
21	硝酸ビスマス	還元性溶液	20	57	ベース	ベース
22	酢酸ビスマス	同上	20	55	NO. 1と 同等	NO. 1と 同等
23	水酸化ビスマ ス	同上	20	56	NO. 1と 同等	NO. 1と 同等
24	炭酸ビスマス	同上	20	53	NO. 1と 同等	NO. 1と 同等
25	硫酸ビスマス	同上	20	54	NO. 1と 同等	NO. 1と 同等
26	砒化ビスマス	同上	20	51	NO. 1と 同等	NO. 1と 同等

* 1 硝酸銀0.1mol当たりの添加剤の量

* 2 銀鍍着量/銀供給量

* 3 走査電子顕微鏡による銀の鍍着状態（きめの細かさ、緻密さ）の観察

* 4 暗室内にて透過光による膜厚むらの観察

[0036]

[Table 4]

還元性溶液中の 苛性ソーダの量 (pH)	鍍銀効率の変化 (添加剤有りの場合の鍍銀効率-添加剤なしの場合の鍍銀効率(wt%差))		
	硝酸ビスマスの添加＊ [NO.]	硫酸アルミニウムの添加＊ [NO.]	硫酸鉄の添加＊ [NO.]
8.4g/1000mL (13)	[NO. 31] + 1 1	[NO. 34] ± 0	[NO. 37] ± 0
0.8g/1000mL (12)	[NO. 32] + 1 2	[NO. 35] ± 0	[NO. 38] + 5
なし (6)	[NO. 33] + 6	[NO. 36] + 4	[NO. 39] + 6

* 添加量はいずれも20mg/硝酸銀0.1mol

[0037] a [test result] — in Table 1, the silvering effectiveness beyond 40wt% is acquired in the range whose amount of bismuth nitrates applied into a silver solution is 5–100mg, and it exceeds an additive-free case (NO.1), and the uniformity of a silvering condition (membranous precision) and thickness is also equivalent to an additive-free case — it is, and it carries out and is more than it. That is, the addition of a bismuth nitrate is suitable in 5–100mg, and more suitably good to consider [20–80mg] as 40mg order still more suitably.

[0038] in Table 2, the silvering effectiveness beyond 40wt% is acquired in the range whose amount of bismuth nitrates applied into a reducing solution is 5–100mg, and it exceeds an additive-free case (NO.21), and the uniformity of a silvering condition (membranous precision) and thickness is also equivalent to an additive-free case — it is, and it carries out and is more than it. That is, the addition of a bismuth nitrate is suitable in 5–100mg, and more suitably good to consider [10–40mg] as 20mg order still more suitably.

[0039] In addition, effectiveness that it is more nearly little to add [rather than] to a reducing solution in addition to a silver solution and good is acquired, and the bismuth nitrate is not enough solved about the reason, although economical gain is large.

[0040] In Table 3, even if it changes the class of additive (bismuth compound), it turns out that it becomes almost equivalent [silvering effectiveness] at 51 – 57wt%. This is for all the added bismuth compounds to generate Bi(OH)₃ colloid in a solution, and to present the same operation.

[0041] In Table 4, if a sulfuric-acid bismuth is added to an additive-free case, silvering effectiveness will improve in all pH (pH 6, 12, and 13). if it will improve at the time of pH=6 if an aluminum sulfate is added, and an iron sulfate is added — pH= — it is improving by 6 and 12. Thus, in a sulfuric-acid bismuth, it turns out that effectiveness is in the increment in silvering effectiveness in all examined pH regions, and it is effective in an aluminum sulfate and an iron sulfate in pH field restricted compared with the sulfuric-acid bismuth.

[0042] In silver mirror reaction, generally an about [pH=13] solution is used in many cases, and when it is such a solution, the compound containing Bi (III) ion like a sulfuric-acid bismuth becomes effective especially.

[0043] It measured and observed [unevenness / silvering effectiveness and / thickness] about the sample which carried out the spray only of the silver solution as a first stage story, carried out the spray of a silver solution and the reducing solution as a second stage story, and formed the silver coat on the example B glass plate.

[0044] [Silver coat formation conditions] A pure glass plate is transported on a conveyor like Example A. Adopt the hydrochloric-acid salt-ized first tin as a pretreatment agent, and processing by the drug solution for silver coat formation is faced this after the regurgitation on a glass plate. On a glass plate what diluted the 1/10 section of the below-mentioned silver solution 10 times, making a spray gun reciprocate to a cross direction as a first stage story Discharge, The residual silver solution and the reducing solution were breathed out on the glass plate, respectively, the silver coat was formed, making the spray gun of a pair reciprocate to a cross direction as a second stage story, and it considered as the sample.

Conditions are shown below.

[0045]

Glass plate flow velocity A part for 4.0m/ Glass plate temperature 23**1 ** pretreatment Hydrochloric-acid acidity stannous chloride liquid is contacted. Silver coat formation The presentation of each drug solution in a first and second stage story which is formation by two steps, and the configuration are as follows.

[0046] The drug solution presentation silver solution in a first stage story; water-solution whole 1000mL Silver nitrate 1.2g (0.007mol) and 28wt% ammonium hydroxide 2.1mL It contains. It is silver solution discharge quantity per two 1m. 96 cc.

[0047] Drug solution presentation [in a second stage story], and configuration A silver solution water-solution whole 1000mL Silver nitrate 12g (0.07mol) and 28wt% ammonium hydroxide 21mL are included. It is silver solution discharge quantity per two 1m. 131 cc. B) Reducing solution water-solution whole 1000mL Gluconic-acid Na 0.015mol, caustic alkali of sodium It is [8.4g and] 20mg (per silver-nitrate 0.1mol) addition content of bismuth nitrates as an additive. It is reducing solution discharge quantity per two 1m. 131 cc.

[0048] In addition, as an example B of reference, a silver solution was not divided, therefore the regurgitation of only the silver solution in a first stage story was omitted, and the rest was processed like Example B and carried out silver coat formation.

[0049] [Test method] Measurement of the silvering effectiveness of the example A said appearance and the thickness unevenness of the silver of the example A said appearance were observed about Example B and the example B of reference.

[0050]

[Table 5]

	銀鍍効率: wt% * 1	膜厚むら * 2
実施例 B	56	・ 参考例 B と比べるとスプレーガンの往復動操作による膜厚むら及び斑点状の膜厚むらとも明らかに改善されている
参考例 B	57	・ スプレーガンの往復動操作による膜厚むらあり ・ 斑点状の膜厚むらが明瞭

* 1 銀鍍着量/銀供給量

* 2 暗室内にて透過光による膜厚むらの観察

[0051] A result is shown in Table 5. The rate of silver plating of Example B is almost same with the example B of reference, and the rate of plating around 55% was obtained. In addition, according to observation of the thickness unevenness of the silver by the transmitted light, the thickness unevenness considered to be based on reciprocation actuation of a spray gun in the example B of reference and punctate thickness unevenness were accepted comparatively clearly, but in Example B, these thickness unevenness improves sharply, and the part and the minute light reflex engine performance will be obtained.

[0052] In the mirror facility made from example C authenticity, after carrying out laminating formation of the silver coat ** copper coat, it examined about the adhesion force of a silver coat.

[0053] [Formation of a silver coat] Adopt the hydrochloric-acid acid-salt-ized first tin as a pretreatment agent, and processing by the drug solution for silver coat formation is faced this after the regurgitation on a glass plate. On a glass plate what diluted the 1/10 section of a silver solution 10 times, making a spray gun reciprocate to a cross direction as a first stage story like Example B Discharge, Making the spray gun of a pair reciprocate to a cross direction as a second stage story, regurgitation control of a residual silver solution and the reducing solution was carried out, respectively so that silver might contain 850 - 900 mg/m² (glass plate side), and the silver coat was formed. In addition, the presentation of each drug solution in a second stage story and the configuration are as follows for a start.

[0054] The drug solution presentation silver solution in a first stage story; water-solution whole 1000mL Silver nitrate 1.2g (0.007mol), 28wt% ammonium hydroxide 2.1mL is included.

[0055] Drug solution presentation [in a second stage story], and configuration A silver

solution water—solution whole 1000mL Silver nitrate 12g (0.07mol), 28wt% ammonium hydroxide 21mL is included.

B) Reducing solution water—solution whole 1000mL Gluconic-acid Na 0.015mol, caustic alkali of sodium 20mg (per silver-nitrate 0.1mol) addition content of bismuth nitrates was further carried out as an additive including 8.4g.

[0056] [Formation of a copper coat] After washing said silver coat, the reduction liquid which makes iron powder a subject, and the Cu-enriched liquid containing a copper sulfate were breathed out using the spray gun which reciprocates to a cross direction on the silver coat side. In addition, these solution conditions and the regurgitation were controlled so that copper contained 300 – 350 mg/m² (plate surface). Subsequently, after rinsing, it dried and the copper coat (protective coat) was obtained.

[0057] As an example C of reference, like Example C, for a start, the silver coat was formed on the second stage story (however, an additive is not mixed in a drug solution in a second stage story), subsequently the copper coat (protective coat) was formed like Example C, and it contrasted with Example C.

[0058] [Adhesion force test method] The end of the tape which stuck the tape made from tetrafluoroethylene (Chukoh Chemical Industries, Ltd. make) which uses the silicone of size:25mmx100mmx80-micrometer thickness as a binder, fixed the end of a tape to the tension measuring device, and was fixed with 50mm constant speed for /on said copper protective coat was pulled up, and the load required when a silver coat exfoliated from a glass substrate side was measured. This load was made into the adhesion force of a silver coat and a glass substrate side. In addition, the obtained measured value was divided into Table 6 by width (25mm) of a tape, and the adhesion force per cm was shown in it as gf/cm.

[0059]

[Table 6]

	ガラス／銀膜の密着力
実施例C	2 8 8 gf/cm
参考例C	1 8 5 gf/cm

[0060] In Table 6, it turns out that it increases by about 1.5 times compared with the case where the adhesion force of the glass substrate at the time of adding an additive (bismuth nitrate) and a silver coat is not applied.

[0061] In the mirror facility made from example D authenticity, after carrying out laminating formation of the silver coat ** copper coat like Example C, covering formation of the flesh-side stop paint film was carried out further, and the mirror sample was produced. The corrosion test of a silver coat was carried out by various immersion and the exposure test about the mirror sample.

[0062] [Production of a mirror sample] Laminating formation of a silver coat and the copper coat (protective coat) was carried out by the completely same approach as Example C, after after [rinsing] desiccation, alkyd plastic paint (Kawakami Paint Mfg. Co., Ltd. make) was applied by the flow coater so that the film thickness after drying on a copper protective coat might be set to 50 micrometers, printing was performed for 3 minutes at 120 degree C of glass plate **, and the mirror sample was obtained. Various kinds of silver coat corrosion tests were carried out about these samples.

[0063] In addition, after carrying out laminating formation of the silver coat (however, additive is not added to drug solution for silver coat formation) ** copper coat like Example C as an example D of reference, covering formation of the flesh-side stop paint film was carried out further, and the mirror sample for contrast was produced.

[0064] [Corrosion test of a silver coat] It examined with the following test methods.

Upper warm-water trial: The maximum depth width from a mirror end face of the corrosion (*****) of the silver coat generated in the mirror periphery when being immersed in 60

degrees C of waterworks between ten days of continuation, and taking out was measured. Hydrochloric-acid immersion test: The maximum depth width of ***** generated in the mirror periphery when 30 degrees C carrying out continuation immersion for 72 hours, and taking out in 1wt% hydrochloric-acid (the 1st class of reagent) water was measured.

Copper accelerated acetic acid salt spray test: After spraying on the copper accelerated acetic acid salt spray test solution (pH is prepared to 3.0-3.1 including a sodium chloride, a cuprous chloride, and an acetic acid) of predetermined concentration on predetermined conditions continuously for 240 hours based on the approach specified to international standard ISO 3770-1976, the maximum depth width of ***** generated in a mirror periphery was measured. A result is shown in Table 7.

[0065]

[Table 7]

	耐食性試験(緑しけの最大奥行き巾)		
	上温水試験	塩酸浸漬試験	CASS試験
実施例D	0.31mm	3.2mm	0.38mm
参考例D	0.41mm	7.1mm	0.61mm

[0066] [Test result] The maximum corrosion depth width of the silver coat of an example is smaller than the example D of reference in all the carried-out trial items, and it turns out that the corrosion resistance of a silver coat is improving as shown in Table 7.

[0067]

[Effect of the Invention] According to this invention, it has a high rate of silver plating, a precise and uniform silver coat is formed, therefore a precise reflected image is acquired, and it excels in adhesion with a glass substrate further, and the effectiveness of raising silver corrosion resistance is done so.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The drug solution for silver coat formation characterized by making the additive more than a kind contain at least in the drug solution for silver coat formation for making the silver solution containing an ammonia nature silver nitrate, and the reducing solution containing a reducing agent and a strong-base component react, and forming a silver coat on a substrate among the compounds which contain Bi (III), aluminum (III), and Fe (III) ion in a silver solution and/or a reducing solution.

[Claim 2] The amount of a silver nitrate Drug solution for silver coat formation according to claim 1 characterized by if possible preparing a silver solution and each reducing solution with the quantitative ratio range whose amount of an additive is 5-100mg to 0.1mol.

[Claim 3] The process which the hydrochloric-acid acid-salt-ized first tin solution is contacted on the pure substrate transported continuously, and carries out conditioning, the process at which some silver solutions which contain a silver nitrate on the occasion of formation of a silver coat are preceded on a substrate, and it is contacted, and the silver solution which subsequently contains a silver nitrate, After making the additive more than a kind contain at least among the compounds which contain Bi (III), aluminum (III), and Fe (III) ion for the reducing solution containing a reducing agent and a strong-base component to the either or both sides The silver coat forming method characterized by consisting of a process which contacts coincidence and is made to react on a substrate.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-234175

(P2000-234175A)

(43) 公開日 平成12年 8 月29日 (2000. 8. 29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
C 2 3 C 18/44		C 2 3 C 18/44	4 G 0 5 9
C 0 3 C 17/10		C 0 3 C 17/10	4 K 0 2 2
C 2 3 C 18/18		C 2 3 C 18/18	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-32276	(71) 出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22) 出願日	平成11年 2 月10日 (1999. 2. 10)	(72) 発明者	青沼 英則 三重県松阪市大口町字新地1565- 1 三重 硝子工業株式会社内
		(74) 代理人	100108671 弁理士 西 義之
		F ターム (参考)	4G059 AA01 AC05 DA01 DB04 4K022 AA03 AA47 BA01 BA31 CA18 CA20 DB04

(54) 【発明の名称】 銀被膜形成用薬液および銀被膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 高い銀鍍着率をもって、緻密かつ均一で、外部環境によって腐食され難く、基板との密着性が良好な銀被膜を形成する。

【解決手段】 アンモニア性硝酸銀を含む銀溶液と、還元剤および強アルカリ成分を含む還元性溶液とからなり、これらを反応させ、基板上に銀被膜を形成するための銀被膜形成用薬液において、銀溶液および／または還元性溶液に、Bi (III), Al (III), Fe (III) イオンを含む化合物のうち少なくとも一種以上の添加剤を含有せしめた銀被膜形成用薬液、および銀被膜形成法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アンモニア性硝酸銀を含む銀溶液と、還元剤および強アルカリ成分を含む還元性溶液とを反応させ、基板上に銀被膜を形成するための銀被膜形成用薬液において、銀溶液および／または還元性溶液に、Bi(III)、Al(III)、Fe(III)イオンを含む化合物のうち少なくとも一種以上の添加剤を含有せしめたことを特徴とする銀被膜形成用薬液。

【請求項2】硝酸銀の量が0.1molに対し、添加剤の量が5～100mgの量比範囲となるべく、銀溶液および還元性溶液夫々を調製したことを特徴とする請求項1記載の銀被膜形成用薬液。

【請求項3】連続的に移送される清浄な基板上に塩酸性塩化第一錫溶液を接触させ、予備処理する工程、銀被膜の形成に際して硝酸銀を含む銀溶液の一部を基板上に先行して接触させる工程、次いで硝酸銀を含む銀溶液と、還元剤および強アルカリ成分を含む還元性溶液とを、そのいずれか一方または双方にBi(III)、Al(III)、Fe(III)イオンを含む化合物のうち少なくとも一種以上の添加剤を含有させ、基板上に同時に接触、反応せしめる工程とからなることを特徴とする銀被膜形成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はガラス等の基板上に微細な銀粒子を析出させて銀被膜を形成し、さらに銅被膜、および耐食樹脂被膜を被覆して鏡を製造するにあたり、前記銀被膜を緻密かつ均一に、鍍着効率よく形成するための銀被膜形成用薬液、およびそれによる銀被膜形成法に関する。

【0002】

【従来技術】アンモニア性硝酸銀を含む銀溶液と、グルコン酸ナトリウム、グルシトール、ブドウ糖、酒石酸、ホルムアルデヒド等の還元剤、および水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の強アルカリ成分を含む還元性溶液とからなる銀被膜形成用薬液を基板上で接触、反応させ、基板上に銀を析出、被膜形成することは知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし単にこれら成分を接触、反応させるのみでは銀鍍着率が低く、効率的な銀被膜ができず、また緻密かつ均一な銀被膜を形成することはできない。また、得られる銀被膜はガラス基板等との密着力が弱いので、鏡製品のエッジ加工を行う際等に銀被膜がガラス基板から剥離・脱落する等の不具合がしばしば起こる。さらに、得られた鏡の耐腐食性を調べるために、腐食性の溶液中やガス中に浸漬・放置した場合や、一般大気中に放置したりすると銀被膜が比較的短期間で腐食され、鏡としての機能が失われる等の不具合がしばしば起こる。

【0004】本発明は高い銀鍍着率をもって、緻密かつ均一な銀被膜を形成し、よって精密な反射像が得られ、さらにガラス基板等との密着性が良好で、かつ外部雰囲気によっても銀被膜が腐食され難い銀被膜形成用薬液およびそれを用いた銀被膜形成法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、アンモニア性硝酸銀を含む銀溶液と、還元剤および強アルカリ成分を含む還元性溶液とを反応させ、基板上に銀被膜を形成するための銀被膜形成用薬液において、銀溶液および／または還元性溶液に、Bi(III)、Al(III)、Fe(III)イオンを含む化合物のうち少なくとも一種以上の添加剤を含有せしめたことを特徴とする銀被膜形成用薬液である。

【0006】前記において、硝酸銀の量が0.1molに対し、添加剤の量が5～100mgの量比範囲となるべく、銀溶液および還元性溶液夫々を調製するようにするのが好ましい。

【0007】本発明はまた、連続的に移送される清浄な基板上に塩酸性塩化第一錫溶液を接触、予備処理する工程、銀被膜の形成に際して硝酸銀を含む銀溶液の一部を基板上に先行して接触させる工程、次いで硝酸銀を含む銀溶液と、還元剤および強アルカリ成分を含む還元性溶液とを、そのいずれか一方または双方にBi(III)、Al(III)、Fe(III)イオンを含む化合物のうち少なくとも一種以上の添加剤を含有させ、基板上に同時に接触、反応せしめる工程とからなる銀被膜形成法である。

【0008】

【発明の実施の形態】銀被膜形成用薬液における銀溶液とは、硝酸銀と水酸化アンモニウムを含む水溶液をいい、銀被膜形成における一方の液として採用される。

【0009】還元性溶液とはグルコン酸ナトリウム、グルシトール、ブドウ糖、酒石酸、ホルムアルデヒド等の還元剤、および水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の強アルカリ成分を含む水溶液をいい、銀被膜形成における他方の液として採用される。

【0010】銀溶液と還元性溶液は、移送される基板、例えば透明ガラス基板上に同時に噴射、混合され、還元反応により銀が析出し、基板上に銀被膜が形成される。なお鏡製造においては同様な化学メッキ法によりさらに銅被膜を形成し、その上に樹脂等の保護被覆を施すことにより鏡を完成するものである。

【0011】しかし前記従来技術においてはメッキ反応の途中で、溶液中に銀コロイドの凝集塊（銀泥と称する）が生ずるため、先述のごとく銀鍍着率が低く、緻密かつ均一な銀被膜を効率的に形成することはできない。これは銀コロイドがマイナスの界面電位を持っているにもかかわらず、その電位が非常に小さく、しかも水溶液中で不安定な疎水性であるために凝集塊を生成して比表面積（表面エネルギー）を減少させ、安定化することによ

る。本発明においては、前記銀被膜の形成に際し、銀被膜を均一にかつ効率的に形成し、さらにガラス基板との密着力が高くかつ鏡製品として優れた耐食性を有する銀被膜を形成するうえで有効な銀被膜形成用薬液、および銀被膜形成法を提供するものである。

【0012】本発明において、Bi(III)イオンを含む化合物とは、硝酸ビスマス、酢酸ビスマス、水酸化ビスマス、炭酸ビスマス、硫酸ビスマス、硫化ビスマス、フッ化ビスマス、塩化ビスマス、臭化ビスマス、ヨウ化ビスマス等をいう。これらの化合物は水溶液中でBi(OH)₃コロイドを形成する。このコロイドは強いプラスの界面電位を持っており、弱いマイナスの界面電位を持つ銀コロイドと電気的な吸引力を生じて、銀コロイドの表面に吸着する。これにより、銀コロイドはBi(OH)₃コロイドの持つ強いプラスの界面電位に帯電することになり、相互に電気的な反発を生じて凝集塊の生成が抑制される。

【0013】Al(III)イオンを含む化合物とは、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酢酸アルミニウム等をいう。Fe(III)イオンを含む化合物とは硫酸鉄、水酸化鉄、酢酸鉄等をいう。これらの化合物は水溶液中でAl(OH)₃、Fe(OH)₃のような価数が3の水酸化物を形成し前記Bi(OH)₃と同様な作用を有する。なお、これらの物質は水溶液中では比較的狭いpH領域で形成されるので、溶液の調製に注意が必要である。

【0014】銀溶液における硝酸銀の濃度は0.1mol/L程度を標準として0.01mol/L ないし 1 mol/L の範囲で適宜選択すればよい。銀溶液、および/または還元性溶液における添加剤の量は前記硝酸銀の量、銀溶液と還元性溶液の量比等を勘案して導入するもので、硝酸銀の量 0.1 mol/L に対し、添加剤5～100mgの範囲で添加する。なお、過量の添加剤を混入しても、鍍銀効率を低下させたり、却って凝集塊を生成し、鏡の品質低下を招くという弊害が生ずる。

【0015】通常銀溶液と還元性溶液とは、ほぼ等量ずつ採用し基板上で接触、反応させるものであるが、これに限定するものではなく、例えば銀溶液：還元性溶液が1：1/2 ないし 1/2：1であってもよい。

【0016】銀溶液と還元性溶液との反応時間は、特定するものではないが、20秒程度から40ないし50秒程度とするもので、その間で反応は殆ど完結する。鍍銀効率（基板への銀鍍着量／銀供給量）は、例えば銀引き試験設備における実験においては添加剤を採用しない場合が40wt%未満であるのに対し、添加剤を採用することにより40wt%以上となる。

【0017】本発明の銀被膜形成用薬液を用いて基板上に銀被膜を形成するうえで好適な手段としては、次の手段を採用することが望ましい。

【0018】すなわちまず基板を清浄化したうえで、基板上に塩酸酸性塩化第一錫溶液を接触、予備処理する工程を経る。

【0019】銀被膜形成に際しては、まず硝酸銀を含み添加剤を含まない銀溶液の一部、すなわち鍍銀するうえで適用する硝酸銀の量の1/10の量ないし1/100の量を含む銀溶液を用い、硝酸銀濃度を0.01mol/L 前後の、より希薄な溶液としたうえでこれを単独で基板上に接触させる。

【0020】次いで先述したような硝酸銀を含む銀溶液と、還元剤および強アルカリ成分を含む還元性溶液とを基板上に同時に接触、反応せしめることにより銀被膜の形成を完成させるものである。

【0021】上記手段を採用することにより、より均一な銀被膜を形成することができ、特に従来スプレーノズルを往復動作させて銀被膜を形成する方式においては、微視的にはその動作に伴う幾何学的な膜厚むらの発生が問題となるが、そのような不具合を大幅に改善するという作用効果を奏する。

【0022】以下実施の数例を例示し本発明を説明するが、本発明はこれに限定するものではない。

【0023】実施例A

添加剤による塗銀効率、銀被膜の緻密性、膜厚の均一性への影響について、測定、観察した。

【0024】〔銀被膜形成条件〕銀引き試験設備にてコンベア上で基板、すなわち清浄なガラス板を移送し、塩化第一錫溶液で前処理後、一対のスプレーガンを用いて往復動させつつノズル端より夫々銀溶液、還元性溶液をガラス板上に吐出、反応させ銀被膜を形成した。反応時間は40秒とし、当該時間経過後洗浄、乾燥して試験試料とした。

【0025】銀被膜形成条件は以下のとおりである。

【0026】

ガラス板移送速度	4.0m/分
ガラス板温度	23±1℃
前処理	塩化第一錫液を接触
銀被膜形成	

銀溶液吐出量	131cc/m ²
--------	----------------------

還元性溶液吐出量	131cc/m ²
----------	----------------------

なお、銀被膜形成用薬液組成、構成は以下の4ケースとした。

【0027】ケース1：銀溶液に添加剤（硝酸ビスマス）を混入するケース

A) 銀溶液

水溶液全体 1000mLに、硝酸銀 12g、28wt%水酸化アンモニウム 21mLを含み、さらに添加剤として硝酸ビスマスを0～200mgの範囲で加えた。

B) 還元性溶液

水溶液全体 1000mLに、グルコン酸Na 0.015mol、苛性ソーダ 8.4gを含む。

【0028】ケース2：還元性溶液に添加剤（硝酸ビスマス）を混入するケース

A) 銀溶液

水溶液全体 1000mLに、硝酸銀 12g(0.07mol)、28wt% 水酸化アンモニウム21mLを含む。

B)還元性溶液

水溶液全体 1000mLに、グルコン酸Na 0.015mol、苛性ソーダ 8.4gを含み、さらに添加剤として硝酸ビスマス、0～200mgの範囲で加えた。

【0029】ケース3：還元性溶液に添加剤（各種ビスマス化合物）を混入するケース

A)銀溶液

水溶液全体 1000mLに、硝酸銀 12g(0.07mol)、28wt% 水酸化アンモニウム 21mLを含む。

B)還元性溶液

水溶液全体 1000mLに、グルコン酸Na 0.015mol、苛性ソーダ 8.4gを含み、さらに添加剤として硝酸ビスマス、酢酸ビスマス、水酸化ビスマス、炭酸ビスマス、硫酸ビスマス、硫化ビスマス、を夫々単独で20mg加えた。

【0030】ケース4：還元性溶液に添加剤（各種金属化合物）を混入するケース

A)銀溶液

水溶液全体 1000mLに、硝酸銀 12g(0.07mol)、28wt% 水酸化アンモニウム 21mLを含む。

B)還元性溶液

水溶液全体 1000mLに、還元剤としてのブドウ糖 0.015mol、苛性ソーダ0～8.4gの範囲で含有させ（還元性溶液のpH6～13）、さらに添加剤として硫酸ビスマス、硫酸アルミニウム、硫酸鉄を夫々単独で20mg加えた。

【0031】〔試験、測定方法〕上記薬液組成、試験条件のもとに銀被膜形成し、得られた試料について以下の試験を実施した。

銀鍍効率の測定：銀膜厚から算定される銀鍍着量／銀供給量から鍍着重量%を求めた。

銀鍍状態の観察：走査電子顕微鏡により銀の鍍着状態（きめの細かさ、緻密さ）を観察した。

膜厚むらの観察：暗室内にて銀被膜が鍍着したガラス基板の裏面から光を当て、透過光より膜厚むらを観察した。

【0032】これらの結果を表1～表4に示す。なお、ケース4（表4）においては、添加剤を添加した場合の銀鍍効率－添加しない場合の銀鍍効率の差（重量%差）を求めて表示した。

【0033】

【表1】

試験NO.	添加剤の種類	添加剤を加える側の溶液	添加剤の量 mg * 1	銀鍍効率 wt% * 2	銀鍍状態の観察 * 3	膜厚むら * 4
1	なし	-----	-----	38	ベース	ベース
2	硝酸ビスマス	銀溶液	5	40	NO.1より 緻密	NO.1より 均一
3	同上	同上	10	43	NO.1より 緻密	NO.1より 均一
4	同上	同上	20	49	NO.1より 緻密	NO.1より 均一
5	同上	同上	40	56	NO.1より 緻密	NO.1より 均一
6	同上	同上	80	50	NO.1と 同等	NO.1より 均一
7	同上	同上	100	45	NO.1と 同等	NO.1と同 等レベル
8	同上	同上	120	39	NO.1より 空隙多い	NO.1と同 等レベル
9	同上	同上	200	28	NO.1より 空隙多い	NO.1より 不均一

* 1 硝酸銀0.1mol当たりの添加剤の量

* 2 銀鍍着量／銀供給量

* 3 走査電子顕微鏡による銀の鍍着状態（きめの細かさ、緻密さ）の観察

* 4 暗室内にて透過光による膜厚むらの観察

【0034】

【表2】

試料 NO.	添加剤の種類	添加剤を加える側の溶媒	添加剤の量 mg * 1	鍍銀効率 wt % * 2	鍍銀状態の 観察 * 3	膜厚むら * 4
11	なし	-----	-----	38	ベース	ベース
12	硝酸ビスマス	還元性溶媒	5	42	NO.1より 緻密	NO.1より 均一
13	同上	同上	10	49	NO.1より 緻密	NO.1より 均一
14	同上	同上	20	57	NO.1より 緻密	NO.1より 均一
15	同上	同上	40	61	NO.1より 緻密	NO.1より 均一
16	同上	同上	80	43	NO.1と 同等	NO.1と同 等レベル
17	同上	同上	100	40	NO.1と 同等	NO.1と同 等レベル
18	同上	同上	120	29	NO.1より 空隙多い	NO.1より 不均一
19	同上	同上	200	12	NO.1より 空隙多い	NO.1より 不均一

* 1 硝酸銀0.1mol当たりの添加剤の量

* 2 銀鍍着量/銀供給量

* 3 走査電子顕微鏡による銀の鍍着状態 (きめの細かさ、緻密さ)の観察

* 4 暗室内にて透過光による膜厚むらの観察

【0035】

【表3】

試料 NO.	添加剤の種類	添加剤を加える側の溶媒	添加剤の量 mg * 1	鍍銀効率 wt % * 2	鍍銀状態の 観察 * 3	膜厚むら * 4
21	硝酸ビスマス	還元性溶媒	20	57	ベース	ベース
22	酢酸ビスマス	同上	20	55	NO.1と 同等	NO.1と 同等
23	水酸化ビスマス	同上	20	56	NO.1と 同等	NO.1と 同等
24	炭酸ビスマス	同上	20	53	NO.1と 同等	NO.1と 同等
25	硫酸ビスマス	同上	20	54	NO.1と 同等	NO.1と 同等
26	硫化ビスマス	同上	20	51	NO.1と 同等	NO.1と 同等

* 1 硝酸銀0.1mol当たりの添加剤の量

* 2 銀鍍着量/銀供給量

* 3 走査電子顕微鏡による銀の鍍着状態 (きめの細かさ、緻密さ)の観察

* 4 暗室内にて透過光による膜厚むらの観察

【0036】

【表4】

還元性溶液中の 苛性ソーダの量 (pH)	鍍銀効率の変化 (添加剤有りの場合の鍍銀効率-添加剤なしの場合の鍍銀効率(wt%差))		
	硝酸ビスマスの添加 * [NO. 1]	硫酸アルミニウムの添加 * [NO. 2]	硫酸鉄の添加 * [NO. 3]
8.4g/1000mL (13)	[NO. 31] +11	[NO. 34] ±0	[NO. 37] ±0
0.8g/1000mL (12)	[NO. 32] +12	[NO. 35] ±0	[NO. 38] +5
なし (6)	[NO. 33] +6	[NO. 36] +4	[NO. 39] +6

* 添加量はいずれも20mg/硝酸銀0.1mol

【0037】〔試験結果〕表1において、銀溶液に加える硝酸ビスマス量が5～100mgの範囲において40wt%以上の鍍銀効率が得られ、無添加のケース(NO.1)を上回り、また鍍銀状態(膜の緻密さ)、膜厚の均一さも無添加のケースと同等ないしそれ以上である。すなわち、硝酸ビスマスの添加量は5～100mgにおいて好適であり、より好適には20～80mg、さらに好適には40mg前後とするのがよい。

【0038】表2において、還元性溶液に加える硝酸ビスマス量が5～100mgの範囲において40wt%以上の鍍銀効率が得られ、無添加のケース(NO.21)を上回り、また鍍銀状態(膜の緻密さ)、膜厚の均一さも無添加のケースと同等ないしそれ以上である。すなわち、硝酸ビスマスの添加量は5～100mgにおいて好適であり、より好適には10～40mg、さらに好適には20mg前後とするのがよい。

【0039】なお、硝酸ビスマスは、銀溶液に加えるより還元性溶液に加える方がより少量で良好な効果が得られ、経済的な利得が大きい、その理由については充分解明されていない。

【0040】表3において、添加剤(ビスマス化合物)の種類を変えても鍍銀効率は51～57wt%でほぼ同等となることが分かる。これは、添加した全てのビスマス化合物が溶液中でBi(OH)₃コロイドを生成し、同様の作用を呈するためである。

【0041】表4において、無添加の場合に対し、硫酸ビスマスを添加すると、全てのpH(pH6、12、13)にお

ガラス板移送速度	4.0m/分
ガラス板温度	23±1℃
前処理	塩酸酸性塩化第一錫液を接触
銀被膜形成	二段階により形成

なお、第一、第二段階における各薬液の組成、構成は以下のとおりである。

【0046】第一段階における薬液組成

銀溶液；水溶液全体 1000mL に、硝酸銀 1.2g(0.007mol)、28wt%水酸化アンモニウム2.1mL を含む。1m²当たり銀溶液吐出量 96cc。

いて鍍銀効率が向上している。硫酸アルミニウムを添加すると、pH=6のときに向上し、硫酸鉄を添加すると、pH=6、12で向上している。このように、硫酸ビスマスでは検討した全てのpH域で鍍銀効率の増加に効果があり、硫酸アルミニウムと硫酸鉄では、硫酸ビスマスと比べて限られたpH領域において効果があることが分かる。

【0042】銀鏡反応においては、一般的にはpH=13程度の溶液が使われることが多く、このような溶液の場合、硫酸ビスマスのようなBi(III)イオンを含む化合物が特に有効となる。

【0043】実施例B

ガラス板上に、第一段階として銀溶液のみをスプレーし、第二段階として銀溶液および還元性溶液をスプレーして銀被膜を形成した試料について、鍍銀効率、膜厚むらについて測定、観察した。

【0044】〔銀被膜形成条件〕実施例Aと同様にコンベア上で清浄なガラス板を移送し、前処理剤として塩酸酸性塩化第一錫を採用してこれをガラス板上に吐出後、銀被膜形成用薬液による処理に際しては、第一段階としてスプレーガンを巾方向に往復動させつつ後述の銀溶液の1/10部を10倍に希釈したものをガラス板上に吐出し、第二段階として一対のスプレーガンを巾方向に往復動させつつ夫々残余の銀溶液、還元性溶液をガラス板上に吐出して銀被膜を形成し、試料とした。条件を以下に示す。

【0045】

【0047】第二段階における薬液組成、構成

A) 銀溶液

水溶液全体 1000mL に、硝酸銀 12g(0.07mol)、28wt%水酸化アンモニウム21mLを含む。1m²当たり銀溶液吐出量 131cc。

B) 還元性溶液

水溶液全体 1000mL に、グルコン酸Na 0.015mol、苛性ソーダ 8.4g、および添加剤として硝酸ビスマス20mg（硝酸銀0.1mol当たり）添加含有。1m²当たり還元性溶液吐出量 131cc。

【0048】なお、参考例Bとして、銀溶液を分割せず、従って第一段階における銀溶液のみの吐出を省略

し、あとは実施例Bと同様に処理して銀被膜形成した。

【0049】〔試験方法〕実施例B、参考例Bについて実施例A同様の銀鍍効率の測定、および実施例A同様の銀の膜厚むらの観察を行った。

【0050】

【表5】

	銀鍍効率：wt% * 1	膜厚むら * 2
実施例B	56	・参考例Bと比べるとスプレーガンの往復動操作による膜厚むら及び斑点状の膜厚むらとも明らかに改善されている
参考例B	57	・スプレーガンの往復動操作による膜厚むらあり ・斑点状の膜厚むらが明瞭

* 1 銀鍍着量／銀供給量

* 2 暗室内にて透過光による膜厚むらの観察

【0051】結果を表5に示す。実施例Bの銀鍍着率は参考例Bと殆ど差異はなく、55%前後の鍍着率が得られた。なお透過光による銀の膜厚むらの観察によると、参考例Bにおいてはスプレーガンの往復動操作によると思われる膜厚むらと、斑点状の膜厚むらが比較的明瞭に認められたが、実施例Bにおいてはこれらの膜厚むらは大幅に改善されており、その分、精緻な光反射性能が得られることになる。

【0052】実施例C

本格製鏡設備において、銀被膜、銅被膜を積層形成したうえで、銀被膜の密着力について試験した。

【0053】〔銀被膜の形成〕前処理剤として塩酸酸性塩化第一錫を採用してこれをガラス板上に吐出後、銀被膜形成用薬液による処理に際しては、実施例Bと同様に第一段階としてスプレーガンを巾方向に往復動させつつ銀溶液の1/10部を10倍に希釈したものをガラス板上に吐出し、第二段階として一対のスプレーガンを巾方向に往復動させつつ夫々残余の銀溶液、還元性溶液を、銀が850~900mg/m²（ガラス板面）を含有するように吐出コントロールし、銀被膜を形成した。なお、第一、第二段階における各薬液の組成、構成は以下のとおりである。

【0054】第一段階における薬液組成

銀溶液；水溶液全体 1000mL に、硝酸銀 1.2g(0.007mol)、28wt%水酸化アンモニウム 2.1mLを含む。

【0055】第二段階における薬液組成、構成

A) 銀溶液

水溶液全体 1000mL に、硝酸銀 12g(0.07mol)、28wt%水酸化アンモニウム 21mLを含む。

B) 還元性溶液

水溶液全体 1000mL に、グルコン酸Na 0.015mol、苛性ソーダ 8.4gを含み、さらに添加剤として硝酸ビスマス20mg（硝酸銀0.1mol当たり）添加含有させた。

【0056】〔銅被膜の形成〕前記銀被膜を洗浄した後、鉄粉を主体とする還元液と硫酸銅を含む銅液とを銀被膜面上で巾方向に往復動するスプレーガンをを用いて吐出した。なお、銅が300~350mg/m²（板面）を含有する

ように、それら溶液条件および吐出をコントロールした。次いで水洗を行った後、乾燥し、銅被膜（保護膜）を得た。

【0057】参考例Cとして、実施例C同様に第一、第二段階で銀被膜を形成し（但し第二段階において、薬液に添加剤を混入しない）、次いで実施例C同様に銅被膜（保護膜）を形成し、実施例Cと対比した。

【0058】〔密着力試験方法〕前記銅保護膜の上に、サイズ：25mm×100mm×80μm厚の、シリコンを粘着剤とする四フッ化エチレン製テープ（中興化成工業(株)製）を貼付け、テープの一端を引張り測定装置に固定し、50mm/分の一定速度で固定したテープの一端を引上げ、銀被膜がガラス基板面から剥離する時に要した負荷を測定した。この負荷を銀被膜とガラス基板面との密着力とした。なお、表6には、得られた測定値をテープの巾（25mm）で割り、1cm当たりの密着力をgf/cmとして示した。

【0059】

【表6】

	ガラス／銀膜の密着力
実施例C	288gf/cm
参考例C	185gf/cm

【0060】表6において、添加剤（硝酸ビスマス）を加えた場合のガラス基板と銀被膜の密着力は、加えない場合に比べて約1.5倍に増大することがわかる。

【0061】実施例D

本格製鏡設備において、実施例C同様に銀被膜、銅被膜を積層形成したうえで、更に裏止め塗膜を被覆形成して鏡試料を作製した。鏡試料について各種浸漬、暴露試験により銀被膜の耐食試験を実施した。

【0062】〔鏡試料の作製〕実施例Cと全く同様の方法で銀被膜、銅被膜（保護膜）を積層形成し、水洗後乾燥後、銅保護膜の上に乾燥後の塗膜厚が50μmとなるよ

うにフローコーターによりアルキッド樹脂塗料（川上塗料(株)製）を塗布し、ガラス板温120℃にて3分間焼付けを行い、鏡試料を得た。これらの試料について各種の銀被膜耐食試験を実施した。

【0063】なお、参考例Dとして、実施例C同様に銀被膜（但し銀被膜形成用薬液には添加剤を添加しない）\銅被膜を積層形成したうえで、更に裏止め塗膜を被覆形成して対比用鏡試料を作製した。

【0064】〔銀被膜の耐食試験〕以下の試験方法により試験した。

上温水試験：上水60℃に連続10日間浸漬し、取り出したときの鏡周辺部に発生する銀被膜の腐食（緑しけ）の、鏡端面からの最大奥行き巾を測定した。

塩酸浸漬試験：1 wt%塩酸（試薬1級）水に30℃、72時間連続浸漬し、取り出したときの鏡周辺部に発生する緑しけの最大奥行き巾を測定した。

CASS試験：国際規格ISO 3770-1976に規定されている方法に基づき、連続で240時間、所定濃度のCASS試験溶液（塩化ナトリウム、塩化第一銅、酢酸を含み、pHを3.0～3.1に調製）に所定条件で噴霧した後、鏡周辺部に発生する緑しけの最大奥行き巾を測定した。結果を表7に

示す。

【0065】

【表7】

	耐食性試験（緑しけの最大奥行き巾）		
	上温水試験	塩酸浸漬試験	CASS試験
実施例D	0.31mm	3.2mm	0.38mm
参考例D	0.41mm	7.1mm	0.61mm

【0066】〔試験結果〕表7に示すとおり、実施例の銀被膜の最大腐食奥行き巾は、実施した全ての試験項目において参考例Dよりも小さく、銀被膜の耐食性が向上していることが分かる。

【0067】

【発明の効果】本発明によれば高い銀鍍着率をもって、緻密かつ均一な銀被膜を形成し、よって精密な反射像が得られ、さらにガラス基板との密着性に優れ、かつ銀の耐食性を向上させるという効果を奏する。